

WEST



Generate Collection

Print

L4: Entry 31 of 121

File: DWPI

Nov 12, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1997-038153

DERWENT-WEEK: 199704

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive compsns. for adhering car lamps and housings - comprising alcohol, polycarbonate glycol! and urethane! prepolymer.

PRIORITY-DATA: 1995JP-0103625 (April 27, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 08295868 A	November 12, 1996		008	C09J175/04

INT-CL (IPC): C08 G 18/10; C09 J 175/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08295868A

BASIC-ABSTRACT:

An adhesive compsn. comprises (a) a tetrafunctional OH cpd. and (b) a polycarbonate glycol as component (A) and an urethane prepolymer consisting of polypropylene glycol (PPG) and methyl diisocyanate (MDI) as component (B). Mol. ratio of NCO in component (B) to OH in component (A) is 0.90-1.50.

USE - Used for adhering polycarbonate lenses for lamps and housings in cars.

ADVANTAGE - The adhesive compsns. have good adhesion properties and can adhere lamp lenses and housings in cars without mechanical fixing.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-295868

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/04	J F D		C 0 9 J 175/04	J F D
	J F B			J F B
// C 0 8 G 18/10	N F T		C 0 8 G 18/10	N F T

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平7-103625	(71)出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成7年(1995)4月27日	(72)発明者	荒 木 公 範 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者	久 永 孝 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者	石 田 茂 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74)代理人	弁理士 渡辺 望 稔 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 接着剤組成物

(57)【要約】

【目的】車両用の灯具のハウジングとレンズとの接着に優れ、締結等の機械止めを必要としない灯具を得ることができる接着剤組成物の提供。

【構成】(A)成分として、4官能OH化合物およびポリカーボネートグリコール、(B)成分として、PPGとMDIとからなるウレタンプレポリマーを含有し、該(A)成分と該(B)成分がNCO/OHのモル比0.90~1.50である接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)成分として、4官能OH化合物(a)およびポリカーボネートグリコール(b)、(B)成分として、PPGとMDIとからなるウレタンプレポリマーを含有し、該(A)成分と該(B)成分がNCO/OHのモル比0.90~1.50であることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項2】前記(A)成分に、さらに他のポリオールを(A)成分中70重量%未満含有する請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】前記(B)成分中のNCOが3重量%超~33重量%である請求項1に記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車等のランプのポリカーボネート系のレンズとハウジングを接着する接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車、自動二輪車、トラック等の車両用の灯具のレンズとハウジングの接着には、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン系ゴム(SEBS)、タツキファイヤー、ワックスなどを含有するホットメルト系接着剤が用いられてきた。しかし、このレンズとハウジングとが共にポリカーボネート製のものである場合、従来のホットメルト系接着剤を用いると、接着強度が足りず、レンズとハウジングの接着にはバネ締結等の機械止めが必要であった。

【0003】一方、ウレタン系接着剤として、例えば、特開平2-305882号公報では、ポリカーボネート系ポリオールとトリレンジイソシアネートのようなイソシアネートを付加重合させたポリカーボネート系ウレタンプレポリマーを主成分とする反応性ホットメルト接着剤が記載され、特開平2-272013号公報では、末端ヒドロキシル基含有ポリオールとジイソシアナート化合物を反応させたウレタンプレポリマーと、ポリカーボネートポリオール、グリセリンのプロピレンオキサイドなどの水酸基とジイソシアナート化合物を反応させて得たウレタンプレポリマーと、熱可塑性ゴム成分とを含有する反応性ホットメルト型組成物が記載されている。特開平2-261881号公報では、軟化点が30~20 40 0℃の活性水素含有化合物とポリイソシアネートとの反*

*応によって得られるNCO官能基含有プレポリマーと三量化触媒を含有させたホットメルト組成物が記載されており、その活性水素含有化合物としてポリカーボネートポリオールが例示され、ポリイソシアネートとしてMDIが例示されている。さらに、特開平2-32185号公報では、脂肪族ポリカーボネートポリオールと有機ジイソシアネートのポリウレタンポリオールと有機ポリイソシアネートを含有する接着剤が記載されている。しかし、いずれの組成物も、ポリカーボネート同志の被着体を十分に接着できるとは考えられない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、このような灯具のレンズとハウジングとを接着するのに、バネ締結等の機械止めを必要としない、接着性に優れた接着剤組成物を提供することにある。

【0005】

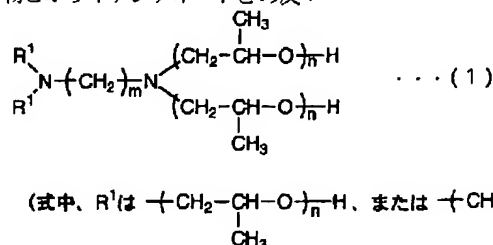
【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、これらの課題について鋭意検討した結果、(A)4官能OH化合物(a)とポリカーボネートグリコール(b)と、(B)PPG/MDI系ウレタンプレポリマーとを含む接着剤組成物が、機械止めを必要とせず、ポリカーボネート製のレンズとハウジングとの接着性に優れていることを知見し、本発明に至った。

【0006】したがって、本発明は、(A)成分として、4官能OH化合物(a)およびポリカーボネートグリコール(b)、(B)成分として、PPGとMDIとからなるウレタンプレポリマーを含有し、該(A)成分と該(B)成分がNCO/OHのモル比0.90~1.50である接着剤組成物を提供する。また、(A)成分に、さらに他のポリオールを(A)成分中70重量%未満含有するのが好ましい。さらに、(B)成分中のNCOが3重量%超~33重量%であるのが好ましい。

【0007】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の接着剤組成物は、(A)成分として、(a)4官能OH化合物および(b)ポリカーボネートグリコール、(B)成分として、PPGとMDIとからなるウレタンプレポリマーを含有する。(A)成分の1つである4官能OH化合物(a)は、下記式(1)

【0008】

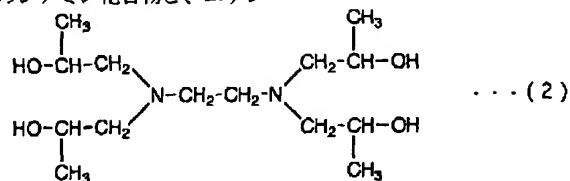
【化1】



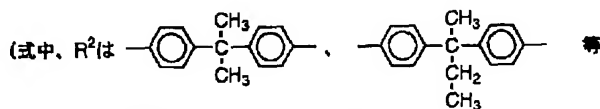
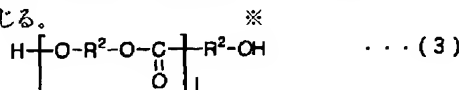
【0009】を表し、mは、1~5の整数、nは、1~50~30の整数である。)で示される化合物であって、それ

3

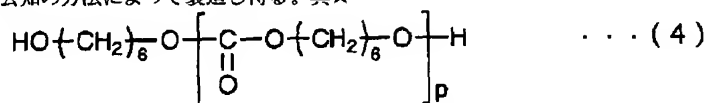
らの混合物であってもよい。このような4官能OH化合物を用いるので、反応を限なく起こすことができ、加熱硬化させる際の硬化速度を制御することができ、さらにポリカーボネートとの接着性に優れている。本発明に用いる4官能OH化合物(a)は、例えば、メチレンジアミン、エチレンジアミン等のジアミン化合物と、エチレ*



【0011】で示されるN, N'-テトラ(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンが挙げられ、旭電化社製のEDP-300を用いることができる。本発明に用いる4官能OH化合物(a)のOH価は、100~850mg KOH/g、特に400~800mg KOH/gであるのが好ましい。この範囲以下であると、組成物を硬化させた場合に未硬化を生じる。



【0014】を表し、1は、3~50の整数を示す。) このようなポリカーボネートグリコール(b)は、ポリオールホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などの公知の方法によって製造し得る。具★



【0016】(式中、Pは平均で12~14の整数を示す)で示される化合物等が挙げられ、日本ポリウレタン社製のニッポラン982Rを用いることができる。本発明に用いるポリカーボネートグリコール(b)のOH価は、30~300mg KOH/g、特に40~120mg KOH/gであるのが、取り扱い性の点で好ましく、OH価の異なるものの混合物であってもよい。OH価がこの範囲未満では、官能基当たりの分子量が高く、ポリカーボネートグリコールは固形であるので使用できない。

【0017】成分(a)と成分(b)の比率が、(a):(b)=100:0~5:95、特に10:90~30:70であるのが好ましい。例えば、OH価が(a)と(b)の合計で、450mg KOH/gの場合、成分(a)の比率がこの範囲未満になると未硬化分を生じる。

【0018】(A)成分中の(a)と(b)との合計の☆50

4

*ノオキサイド、プロピレンオキシドの反応によって得ることができる。このような化合物の具体例は、下記式(2)

【0010】
【化2】

※【0012】(A)成分の別の成分であるポリカーボネートグリコール(b)は、炭酸と多価アルコールまたは多価フェノールのポリエステルで、下記式(3)で示される構造式を有する。

【0013】
【化3】

★体的には、下記式(4)

【0015】
【化4】

☆含有率は、(A)成分中30重量%以上、好ましくは80~100重量%、特に90~100重量%であるのが好ましい。さらに、(a)および(b)の合計含有率が、上述の範囲であれば、(A)成分には、(a)および(b)の化合物の他に、さらに、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリブタジエングリコール(PBG)、アクリル変性ポリオールなどのポリオールを含有してもよい。中でも、ポリプロピレングリコールを含有するのが好ましい。具体的には、旭電化社製のP-700等を用いることができる。これらのポリオールの含有率は、(A)成分中70重量%未満、好ましくは0~20重量%であるのが、接着剤の硬度の点で好ましい。

【0019】(B)成分であるPPGおよびMDIからなるウレタンプレポリマー(c)は、PPG(i)を過剰量のMDI(ii)と反応させて得られる末端にNCO基を有するウレタンプレポリマーである。ウレタンプレ

ポリマー(c)は、PPG(i)とMDI(ii)とを、NCO/OHのモル比が、1~4、特に1.5~3になるように用いて得られるウレタンプレポリマー(c)中のNCOの含有率は3重量%超~33重量%、特に7~15重量%であるのが、取り扱い性及び硬化物の硬度、接着性の点で好ましい。

【0020】さらに、NCOの含有率が上述の範囲内であれば、PPGとMDIとを反応させて未反応のMDIが残存するプレポリマーとMDIの混合物であってもよい。MDIと、PPGとMDIとからなるウレタンプレポリマーの混合比は、重量比で、MDI:プレポリマー=0:100~30:100であるのが好ましい。

【0021】(B)成分の原料の1つである成分(i)ポリオキシプロピレングリコール(以下、PPGとする)は、OH価が20~300mgKOH/g、特に70~150mgKOH/gのものであるのが、取り扱い性の点で好ましい。OH価がこの範囲未満であると粘度が高すぎて攪拌できない。このようなPPGは、OH価の異なる2種以上のPPGの混合物を用いてもよい。

【0022】(B)成分のもう1つの原料である成分(ii)ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、MDIとする)は、ポリメリックMDI(p-MDI)、または4,4'-MDIや2,4'-MDI、2,2'-MDI等の各純-MDI、あるいはポリメリックMDIと各純-MDIの混合物を用いてもよい。TDI等MDI以外のイソシアネートを用いると、接着性の点で好ましくない。プレポリマー原料のMDIとしては、MDIの官能基数は2~3、特に2~2.2程度であるのが好ましい。具体的には三菱化成ダウ社製のIsolate-125Mを用いることができる。プレポリマーに混合するMDIとしては官能基数2.5~3.0、特に2.6~2.8であるのが好ましく、具体的には三菱化成ダウのPAPI-135が使える。

【0023】本発明の接着剤組成物には、必要に応じて本発明の組成物の特性を損なわない範囲で、触媒、可塑剤、充填剤、チクソ材等の添加剤を加えてもよい。触媒としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジブチルすずジラウレート等が挙げられる。可塑剤としては、フタル酸ジエチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等が挙げられる。充填剤としては、炭酸カルシウム、クレイ、カーボンブラックが挙げられる。チクソ材(よう変剤)としては、エアロジル、ディスパロン等が挙げられる。

【0024】本発明の接着剤組成物の製造は、例えば、上述の(A)成分である、4官能OH化合物(a)およびポリカーボネートグリコール(b)を混合し主剤とする。また、(B)成分である、ウレタンプレポリマー(c)と必要に応じてMDIとを加えて混合し硬化剤とする。さらに必要に応じてその他の添加物を主剤(A)または硬化剤(B)に添加してよい。その他の成分は、

主剤(A)または硬化剤(B)のいずれに添加してもよい。使用する際に、主剤(A)と硬化剤(B)を、NCO/OHのモル比が、0.90~1.50、特に0.90~1.30、さらに1.05~1.15になるように主剤(A)と硬化剤(B)を用いて十分に混合、攪拌する。NCO/OHのモル比が、0.9未満では、未硬化部分が残る、1.50超では、経時変化により接着性が低下するである。

【0025】本発明の接着剤組成物を用いた接着方法は、下記の被着体の1方または両方に本発明の接着剤組成物を塗布し、その組成物を塗布した2つの被着体で、組成物を挟むように圧接して、室温下10~300分又は80℃下1~30分で硬化させることができる。本発明に用いる被着体は、樹脂、特にポリカーボネート製の樹脂であるのが好ましい。ポリカーボネート樹脂としては、日本ジーイープラスチック(株)製のレキサン等を用いることができる。このような被着体の具体例としては、乗用車、自動二輪車、トラック、など車両用の灯具のレンズや、灯具ボディであるハウジングが挙げられる。

【0026】図1に、本発明の接着剤組成物を用いて接着した灯具の1例を示し、さらに詳細に説明するが、本発明の接着剤組成物の使用がこのような例に限定されないことはもちろんである。図1中、灯具1は、光源であるランプ10と、そのランプ10のリフレクタであって、ランプ10を保護するハウジング11と、そのハウジング11と接合して外部からの障害物や雨や雪からランプ10を保護し、かつランプ10の光を拡散する透明のポリカーボネート製のレンズ12とからなる。

【0027】ランプ10は、ハウジング11の中央部に設けられ、光源として光を発生する。発生された光の一部は直接、また一部はハウジング11の内側の面に塗布されたアルミ蒸着製のリフレクタによって反射されてレンズ12を透過して灯具のレンズ12のハウジング11と反対側に隣接する物を照らす。ハウジング11は、ポリカーボネート製の釣鐘状、あるいは中空の球体の中心を通る面であるいは、中空の球体の直径より短い径を有する面で切断した半球体や楕円形の球体であって、開口端13で、レンズ12の開口端14と本発明の接着剤組成物15によって接着されている。断面の開口端13の形状は、円形、楕円形、正方形、長方形であってよい。レンズ12は、無色または有色透明のポリカーボネート製の円板状、長方形の皿状や容器の蓋状等の形態を有し、その開口端14でハウジング11の開口端13と本発明の接着剤組成物15で接着している。

【0028】ハウジング11とレンズ12は、開口端13と開口端14の一方、例えば、ハウジング11の開口端13側、あるいはレンズ12の開口端14側に凹型あるいはU形の溝部16を有し、もう一方の開口端が本発明の接着剤組成物15を挟んでその溝部16に噛み合

7

させるか、あるいは、開口端13および開口端14の先端が平坦であって、互いに本発明の接着剤組成物15を挟んで当接させて加熱して、本発明の接着剤組成物15を溶融硬化させて接着させることができる。本発明の接着剤組成物を用いて被着体、特にポリカーボネート製のレンズとハウジングを加熱硬化させた灯具は、パネ締結等の機械止めを必要としない。

【0029】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

(実施例1～4、および比較例1) 下記表1に記載の主剤である(A)成分および硬化剤である(B)成分を混合、混練し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成*

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
主 剤	4官能OH化合物	100	75	50	25	0
	ポリカーボネート	0	25	50	75	100
	グリコール その他のOH成分	0	0	0	0	0
硬 化 剤	p-MDI	50	50	50	50	50
	PPG/MDI系 プレポリマー	50	50	50	50	50
物 性 評 価		○	○	○	○	×*

【0032】注) 各成分の量は、重量部を示す。

4官能OH: 旭電化社製のEDP-300 (OH価750mg KOH/g)

ポリカーボネートグリコール: 日本ポリウレタン社製のニッポラン982R (OH価110mg KOH/g)

PPG/MDI系プレポリマー: PPGとビュアMDIとをNCO/OHのモル比2:2で反応させたウレタンプレポリマー (NCO10wt%含有)

* : 未硬化あり

※

8

*物を、図2で示される幅5mm、深さ7mmの溝部16を有するU字型の開口部13を具備した高さ50mm×幅30mm×厚み1mmのポリカーボネート製のハウジングモデル17の溝部16に充填し、そのU字型の開口部13の溝部16に縦50mm×横30mm×厚み1.0mmのポリカーボネート製のレンズ板18の端部19を嵌め込み80℃に加熱して硬化させて、試験片を得た。接着性試験を行った。接着性の評価基準は、以下のとおりであった。

【0030】(接着性の評価基準)

○……ランプの基材破壊を生じた。

×……界面剥離を生じた。

結果を下記表1に示す。

【0031】

※p-MDI: 三菱化成ダウ PAPI-135 (NCO%=31%)

【0033】(実施例5および6、ならびに比較例2) 主剤である(A)成分にその他のOH成分を加え、下記表2に記載の配合で用いた以外は、実施例1と同様の方法によって試験片を作成し、物性試験を行った。結果を下記表2に示す。

【0034】

表2

		実施例5	実施例6	比較例2
主 剤	4官能OH化合物	40	15	10
	ポリカーボネートグリコール	40	15	10
	その他のOH成分	20	70	80
硬 化 剤	p-MDI	50	50	50
	PPG/MDI系 プレポリマー	50	50	50
物 性 評 価		○	○	×**

【0035】注) 各成分の量は、重量部を示す。

4官能OH：旭電化社製のEDP-300 (OH価750mg KOH/g)

ポリカーボネートグリコール：日本ポリウレタン社製のニッポラン982R (OH価110mg KOH/g)

その他のOH成分：旭電化社製のP-700 (OH価155mg KOH/g)

p-MDI：三菱化成ダウ PAPI-135 (NCO%=31%)

PPG/MDI系プレポリマー：PPGとビュアMDI*

表3

		実施例7	実施例8	比較例3
主 剤	4官能OH化合物	20	20	20
	ポリカーボネートグリコール	80	80	80
	その他のOH成分	0	0	0
硬 化 剤	p-MDI	0	0	0
	PPG/MDI系プレポリマー	100	200	300
	プレポリマーのNCO含有率	10%	5%	3%
物 性 評 価		○	○	×***

【0038】注) 各成分の量は、重量部を示す。

4官能OH：旭電化社製のEDP-300 (OH価750mg KOH/g)

ポリカーボネートグリコール：日本ポリウレタン社製のニッポラン982R (OH価110mg KOH/g)

PPG/MDI系プレポリマー：PPGとビュアMDI

とをNCO/OHのモル比2.2~1.2で反応させたウレタンプレポリマー (NCO10~3wt%含有) ※

*とをNCO/OHのモル比2.2で反応させたウレタンプレポリマー (NCO10wt%含有)

×**：界面剥離あり

【0036】(実施例7および8、ならびに比較例3)

主剤および硬化剤を下記表3に記載の配合にし、ウレタンプレポリマー中のNCO含有率を変化させた以外は、実施例1と同様にして試験片を作成し、物性試験を行った。結果を下記表3に示す。

【0037】

※×***：攪拌不可

【0039】(実施例9~11、および比較例4および5) 主剤および硬化剤の配合を変え、下記表4に記載の組成物中のNCO/OH比にした以外は、実施例1と同様に試験片を作成し、物性試験を行なった。結果を下記表4に示す。

【0040】

11
表4

12

		比較例 4	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 5
主 剤	4官能OH化合物	50	50	50	50	50
	ポリカーボネート	50	50	50	50	50
	グリコール その他のOH成分	0	0	0	0	0
硬 化 剤	p-MDI	51	61	64	96	128
	PPG/MDI系 プレポリマー	51	61	64	96	128
組成物中のNCO/OH比		0.8	0.95	1.0	1.5	2.0
物 性 評 価		×****	○	○	○	×****

【0041】注) 各成分の量は、重量部を示す。

* 械止めを必要としない灯具を得ることができる。

4官能OH：旭電化社製のEDP-300（OH価75 20
0mg KOH/g）

【図面の簡単な説明】

ポリカーボネートグリコール：日本ポリウレタン社製の
ニッポラン982R（OH価110mg KOH/g）

【図1】 車両用の灯具の断面図である。

p-MDI：三菱化成ダウ PAPI-135（NCO
%=31%）

【図2】 試験片の断面図である。

PPG/MDI系プレポリマー：PPGとビュアMDI
とをNCO/OHのモル比2.2で反応させたウレタン
プレポリマー（NCO10wt%含有）

【符号の説明】

×****：未硬化あり

1 灯具

10 ランプ

11ハウジング

12 レンズ

13、14 開口端

15 接着剤組成物

16 溝部

17 ハウジングモデル

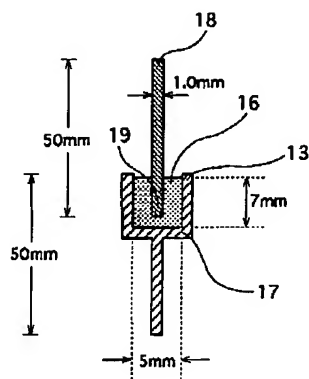
18 レンズ板

19 端部

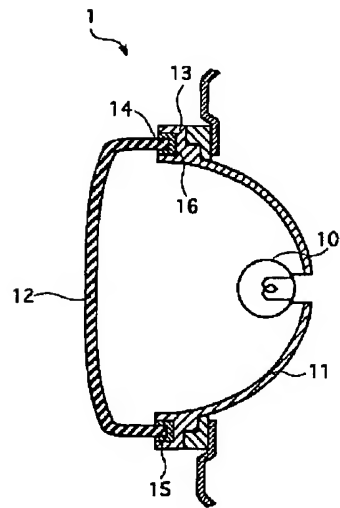
【0042】

【発明の効果】本発明の接着剤組成物は、プラスチッ
ク、特にポリカーボネート樹脂の接着性に優れているの
で、車両用の灯具のハウジングとレンズとの接着に有用
である。本発明の接着剤組成物を用いると、締結等の機*

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 松田 秀行
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内

(72)発明者 檀上 正通
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内